

CFO 16056 VS / ah



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-102511

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-102511 ]

出 願 人

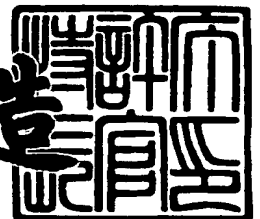
Applicant(s):

キャノン株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001069

【書類名】 特許願

【整理番号】 4446007

【提出日】 平成13年 3月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/13

【発明の名称】 液晶素子、及び該液晶素子に使用される化合物

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 佐藤 公一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 鎌谷 淳

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100082337

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 近島 一夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100083138

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 相田 伸二

【選任した代理人】

    【識別番号】 100089510

    【弁理士】

【氏名又は名称】 田北 嵩晴

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-399239

【出願日】 平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033558

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103599

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶素子、及び該液晶素子に使用される化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定間隙を開けた状態に配置された一対の基板と、該一対の基板の間に配置された高分子分散型液晶と、該液晶を挟み込むように配置された一対の電極と、を備えた液晶素子において、

前記高分子分散型液晶は、互いに相分離するように配置されている液晶性高分子及び低分子液晶組成物によって構成され、

前記低分子液晶組成物は、前記一対の電極を介して印加される電圧に応答し、かつ、電圧印加を休止した後応答に応じて配向状態がメモリーされる、

ことを特徴とする液晶素子。

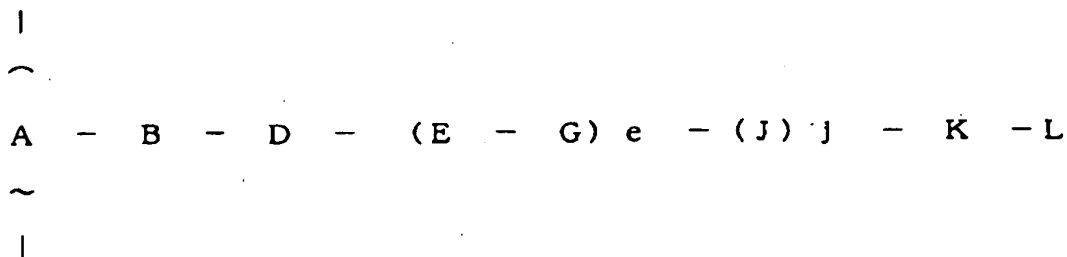
【請求項 2】 前記液晶性高分子は、繰り返し単位構造に OH 基または COOH 基を含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の液晶素子。

【請求項 3】 前記液晶性高分子は、下式で表される繰り返し単位構造を有する、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の液晶素子。

【化 1】



(A はポリアクリルまたはポリメタクリルの繰り返し単位をあらわし、B は単結合またはアルキル基を表し、D は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{OCO}-$ を表す。E は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、e が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、G は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、若しくは $-\text{C}\equiv\text{C}-$ であって、e が

2 以上の場合は互いに同一若しくは異なっているとしてもよく、J は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、j が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なっているとしてもよい。K は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、若しくは $-OCO-$ を表し、L は末端または側鎖に OH または  $COOH$  が置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。e は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、j は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、かつ  $e + j$  は 2 以上である。)

【請求項 4】 前記低分子液晶組成物がネマチック液晶である、  
ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の液晶素子。

【請求項 5】 前記ネマチック液晶が二周波駆動液晶である、  
ことを特徴とする請求項 4 に記載の液晶素子。

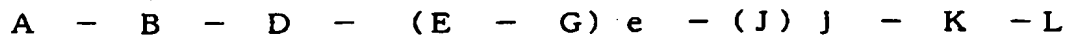
【請求項 6】 リバースモードである、  
ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液晶素子。

【請求項 7】 前記液晶性高分子が、OH 基を有する架橋ユニットを含有する、

ことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液晶素子。

【請求項 8】 下式で表される繰り返し単位構造を有する、ことを特徴とする化合物。

【化 2】

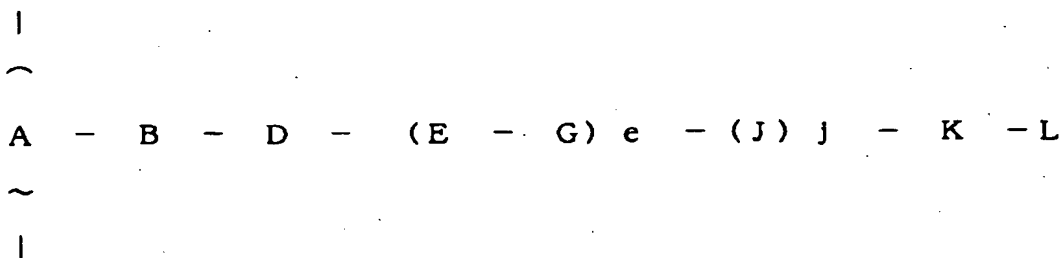


(A はアクリル基またはメタクリル基を表し、B は単結合またはアルキル基を表し、D は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ を表す。E は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、e が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なっているとしてもよく、G は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、若しくは $-C\equiv C-$ であって、e が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なっているとしてもよく、J は置換されていてもよい芳香族環若しくは

脂肪族環であって、 $j$  が 2 以上の場合は互いに同一もしくは異っていてもよい。 $K$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、若しくは $-OCO-$ を表し、 $L$  は末端または側鎖に $OH$ または $COOH$ が置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。 $e$  は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、 $j$  は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、かつ  $e + j$  は 2 以上である。)

【請求項 9】 下式で表されるところの繰り返し単位構造を有することを特徴とする化合物。

【化 3】



( $A$  はポリアクリルまたはポリメタクリルの繰り返し単位をあらわし、 $B$  は単結合またはアルキル基を表し、 $D$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ を表す。 $E$  は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、 $e$  が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、 $G$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、若しくは $-C\equiv C-$ であって、 $e$  が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、 $J$  は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、 $j$  が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよい。 $K$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、若しくは $-OCO-$ を表し、 $L$  は末端または側鎖に $OH$ または $COOH$ が置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。 $e$  は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、 $j$  は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、かつ  $e + j$  は 2 以上である。)

【請求項 10】 前記化合物は液晶化合物であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の化合物。

【請求項 11】 前記化合物とは別の化合物と前記化合物とが混在する系が

液晶性を有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般的には、高分子分散型液晶を有する液晶素子、及び該液晶素子に使用される化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高分子分散型液晶を利用した液晶パネルが開発されている。この液晶パネルは、図 3 に符号 P<sub>3</sub> で示すように、所定間隙を開けた状態に配置された一対のガラス基板 1 a, 1 b を備えており、これらのガラス基板 1 a, 1 b にはそれぞれ電極 3 a, 3 b が配置されている。また、これらのガラス基板 1 a, 1 b の間には、高分子材料（液晶性高分子でない材料）に液晶を分散させた高分子分散型液晶 1 2 が配置されていて、電極 3 a, 3 b を介して電圧を印加することによって様々な画像を表示するようになっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来の高分子分散型液晶では輝度やコントラストが悪いという問題があった。

【0004】

なお、このような問題を解決するものとして、液晶高分子をマトリクスとしたリバースモードの高分子分散型液晶が提案されているが（1998 SID ダイジェスト 758 頁、SID99 ダイジェスト 6.86 頁、特開平 10-003073 号公報など）、該高分子分散型液晶はメモリ性を有しておらず、消費電力が大きいという問題を有していた。

【0005】

そこで、本発明は、輝度やコントラストに優れ、消費電力の少ない液晶素子等を提供することを目的とするものである。

【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記事情を考慮してなされたものであり、所定間隙を開けた状態に配置された一对の基板と、該一对の基板の間に配置された高分子分散型液晶と、該液晶を挟み込むように配置された一对の電極と、を備えた液晶素子において、

前記高分子分散型液晶が、液晶性高分子と低分子液晶組成物とが互いに相分離した状態で構成され、かつ、

前記低分子液晶組成物は、前記一对の電極を介して印加される電圧に応答し、かつ、電圧印加を休止した後もその応答状態がメモリーされる、ことを特徴とする。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下、図1及び図2を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

## 【0008】

本発明に係る液晶素子は、図1に符号 $P_1$ で示すように、所定間隙を開けた状態に配置された一对の基板1a、1bと、これら一对の基板1a、1bの間に配置された高分子分散型液晶2と、該高分子分散型液晶2を挟み込むように配置された一对の電極3a、3bと、を備えている。

## 【0009】

また本発明者は新規化合物を合成した。新規化合物の具体的な構造は[化4]や[化7]で後述するとして、この新規化合物は末端に-OHあるいは-COOHを有する化合物である。たとえば[化4]は他のユニットと結合している化合物である。この場合、他のユニットとは、[化4]のユニット（繰り返し単位）から選ばれるものであっても良く、また別の化合物で繰り返し単位となりえるものであっても良い。より具体的には本は梅井新規化合物はホモポリマーでもコポリマーであっても良い。コポリマーは[化4]の中から選ばれる繰り返し単位のみで構成されても良く、また繰り返し単位を構成しうる別の化合物とのコポリマーであっても良い。

## 【0010】

またポリマーの繰り返し数に特に制限はなく、所望の繰り返しユニット数を得



ることが出来れば良い。例えば一般に数万以上の繰り返し単位のことをポリマーと呼ぶのであれば、本発明の新規化合物はそれより小さな繰り返し単位のもの、たとえばダイマーやトリマーあるいは繰り返し単位が万オーダーに満たないオリゴマーであってもよい。

## 【 0 0 1 1 】

また【化 7】は先の【化 4】の新規化合物を得るためのモノマーである。これもまた新規化合物である。

## 【 0 0 1 2 】

ところでこれら新規化合物のうち単独で液晶性を有するものがある。また単独で液晶性を有さない化合物は、別の化合物と混在された系においてその系が液晶性を有することが出来る。この場合別の化合物とは本発明の新規化合物のうちから選ばれるものでも良く、あるいは公知の化合物、例えば後述する低分子液晶化合物のことである。後述するが例えば本発明の新規化合物が高分子材料であって公知の低分子化合物がその高分子材料の間に分散している系の場合、分散している粒子状の公知の液晶化合物が新規化合物である高分子材料との界面の影響を受けることで系全体でメモリ性の良好な液晶素子を提供することが出来る。

## 【 0 0 1 3 】

なお本実施形態の高分子分散型液晶 2 とは、一例に新規な高分子化合物である液晶性高分子に公知の低分子液晶組成物が分散したものである。

## 【 0 0 1 4 】

ここで、前記高分子分散型液晶 2 は、互いに相分離するように配置されている液晶性高分子（マトリクス高分子）2 a 及び低分子液晶組成物 2 b によって構成されている。そして、液晶性高分子 2 a は、ネットワークを形成するように配置されるか（高分子ネットワークタイプ）、分散配置（高分子分散タイプ）されており、低分子液晶組成物 2 b には、前記一対の電極 3 a, 3 b を介して印加される電圧に応答するスイッチング液晶であって、電圧印加を休止した後も応答に応じた配向状態がメモリーされるものが用いられている。

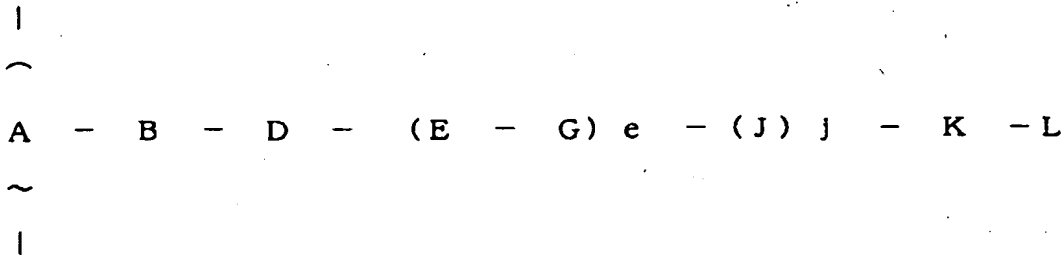
## 【 0 0 1 5 】

ところで、本実施の形態に用いられる液晶性高分子 2 a とは、液晶秩序を持っ

ている高分子材料を意味するが、低分子液晶組成物 2 b にメモリー性を発現させるためには、繰り返し単位構造に OH 基または COOH 基を含有するような液晶性高分子を用いれば良い。具体的には、以下のような繰り返し単位構造を持つ液晶性高分子を挙げることができる。

【0016】

【化 4】



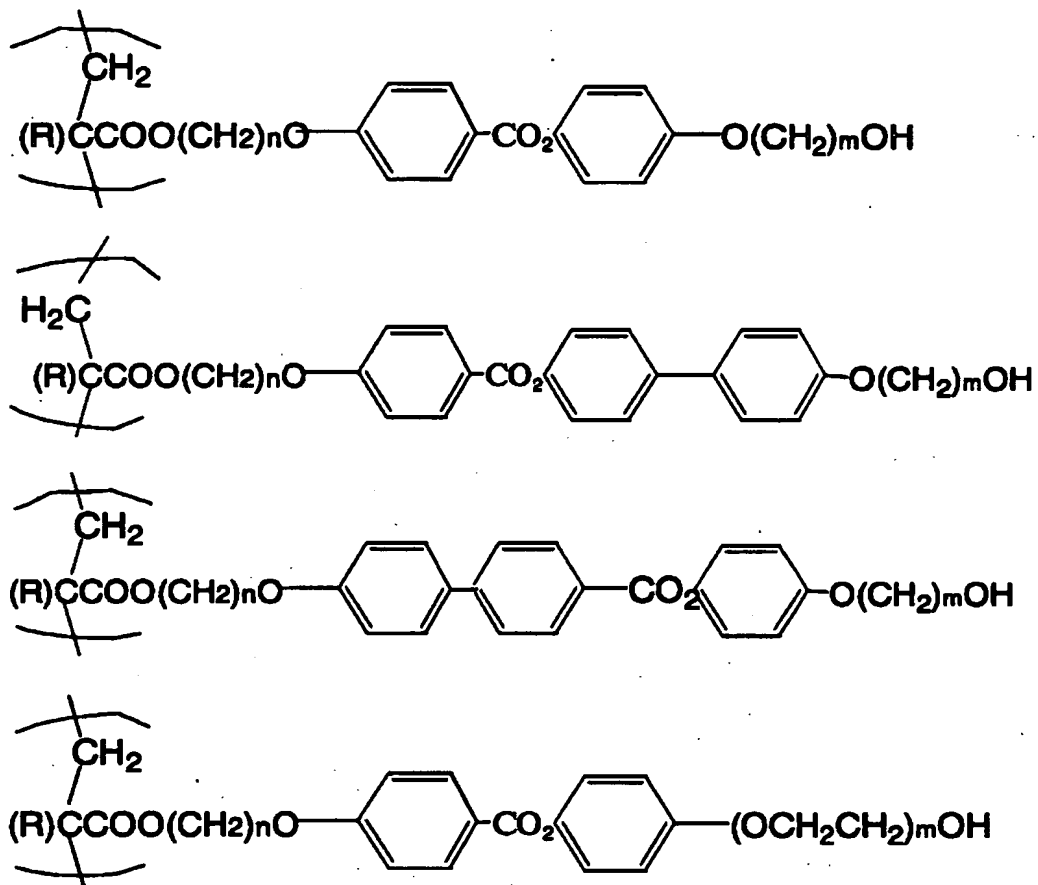
(A はポリアクリルまたはポリメタクリルの繰り返し単位をあらわし、B は単結合またはアルキル基を表し、D は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ を表す。E は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、e が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、G は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、若しくは $-C\equiv C-$ であって、e が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、J は置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、j が 2 以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよい。K は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、若しくは $-OCO-$ を表し、L は末端または側鎖に OH または COOH が置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。e は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、j は整数であって、0 から 5 のいずれかであり、かつ  $e + j$  は 2 以上である。)

【0017】

さらに具体的には、以下の構造が挙げられる。

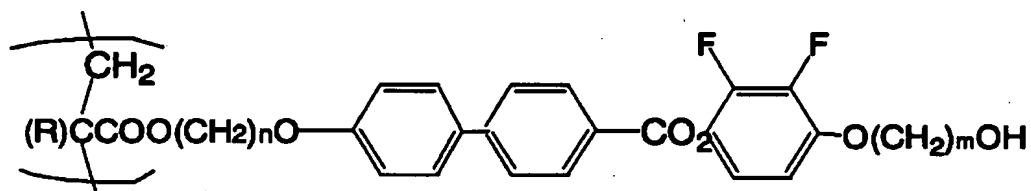
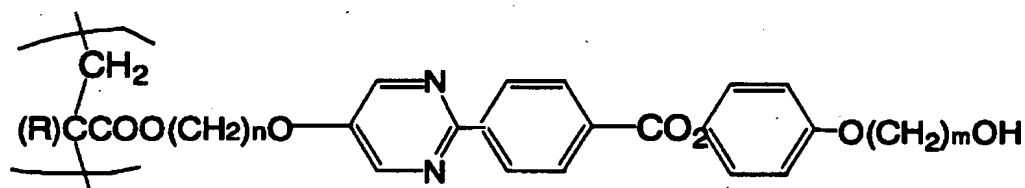
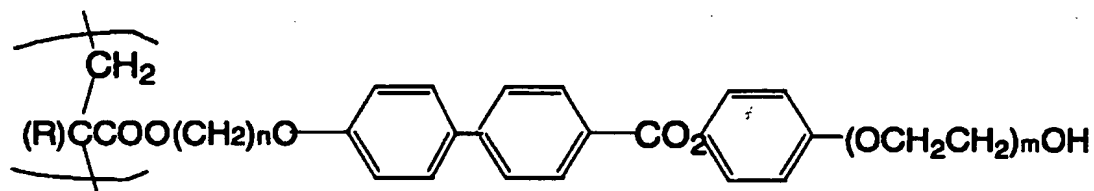
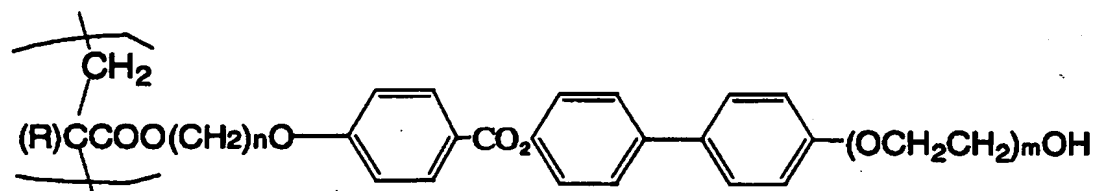
【0018】

【化5】



【0019】

## 【化 6】



(Rは水素またはメチル基、nは1から20までの整数、mは1から20までの整数)

## 【0020】

次に、液晶性高分子2a及び低分子液晶組成物2bの混合比について説明する。それぞれの物理的性質が現れる必要性から、液晶性高分子2aの含有量は1wt%以上99wt%以下であり、好ましくは2wt%以上90wt%以下であり、さらに好ましくは5wt%以上70wt%以下にすると良い。また、低分子液晶組成物2bの成分比は、同様に1wt%以上99wt%以下であり、好ましくは10wt%以上98wt%以下、さらに好ましくは30wt%以上95wt%以下にすると良い。

## 【0021】

液晶高分子成分中、OH基またCOOH基を含有する繰り返し単位は好ましく

は 3 0 w t % 以上、さらに好ましくは 5 0 w t % 以上含まれていた方が良い。このことと関連して、本発明におけるメモリ性発現の原因を考えてみる。液晶高分子をマトリクスとした場合、初期状態では低分子液晶は、相分離界面における液晶高分子との液晶分子間のファンデルワールスの相互作用により液晶高分子の配向方向にそろって配向する。通常この相互作用は他の相互作用に比較し圧倒的に強いことから一旦電場が与えられ低分子液晶がスイッチングして配向状態を変えても電場をシャットするとすぐさまもとの状態へもどる。本発明ではここに着目し、通常の液晶分子間のファンデルワールスの相互作用以外に新たな相互作用を働かしうる構造を導入することがメモリ性発現のために有効であることを見出した。そして、具体例として O H 基または C O O H 基の集合が形成するであろう凝集組織構造の有効性を見出したわけである。すなわち本発明におけるメモリ性は、低分子液晶が通常の液晶分子間のファンデルワールスの相互作用による配向状態以外に O H 基または C O O H 基の集合が形成するであろう凝集組織構造との相互作用により新たな配向状態を取り得たことにより発現したものと考えられる。

## 【 0 0 2 2 】

そこに作用しているものはおそらくは O H 基または C O O H 基の集合によって形成される凝集構造と低分子液晶との極性または水素結合による相互作用であると考えられる。従ってそのような相互作用を働かせるに十分な量の O H 基、C O O H 基を導入することが重要であり、前記好ましい含有率を記載する所以である。

## 【 0 0 2 3 】

また、この相互作用は相分離界面で起こることから、界面の相対体積があまり小さいことは好ましくなく、具体的には低分子液晶のドメインの平均径は 5 0  $\mu$  m 以下が好ましく、さらに好ましくは 2 0  $\mu$  m 以下である。

## 【 0 0 2 4 】

ところで、上述のような高分子分散型液晶 2 を製造する方法としては、例えば、液晶性モノマーと棒状液晶と重合開始剤とを混合したものを基板間隙に注入し、その後で紫外線を照射する方法を挙げることができる。以下、棒状液晶及び液晶性モノマーについて詳述する。

## 【 0 0 2 5 】

本発明に用いられる棒状液晶は、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、カイラルスメクチック液晶等の液晶であり、本発明中に少なくとも一種の化合物が含有される。好ましくは液晶温度範囲を広げたり、諸物性を最適化するため、複数種の棒状液晶化合物を混合したものが用いられる。また、二周波駆動の液晶を好ましく用いることができる。二周波駆動の液晶とは、印加する電界の周波数により誘電率異方性の符号が異なる液晶である。例えば、低周波数の電界印加により液晶分子が電界方向と平行に配向し、高周波数の電界印加により電界方向と垂直に配向するようなケースを言う。2周駆動の液晶として具体的な化合物、組成物としては、例えば、2, 3-ジシアノ-4-ペンチルオキシフェニル-4-(trans-4-エチルシクロヘキシル)ベンゾエイト、2, 3-ジシアノ-4-ペンチルオキシフェニル-trans-4-プロピル-1-シクロヘキサノールカルボキシレイト、2, 3-ジシアノ-4-エトキシフェニル-4-(trans-4-ペンチルシクロヘキシル)ベンゾエイト、2, 3-ジシアノ-4-エトキシフェニル-4-(trans-4-ブチルシクロヘキシル)ベンゾエイト、2, 3-ジシアノ-4-ブトキシフェニル-4-(trans-4-ブチルシクロヘキシル)ベンゾエイト等の低分子液晶を1種または2種以上の混合物として用いることが出来る。本発明の液晶素子において、二周波駆動の液晶を用いることで、例えば低周波電気信号で一旦メモリ状態へスイッチングさせた後、高周波電気信号を与えもとの状態へ復帰させることができる。

## 【 0 0 2 6 】

また、これら以外の液晶性化合物と混合して用いても良い。もちろん、色素、酸化防止剤等を添加して用いても良い。

## 【 0 0 2 7 】

用いられる液晶性モノマーの具体例としては、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基等の重合基を有する液晶性化合物が挙げられる。本発明において必須のメモリ性を付与するために、好ましくはOH基、もしくはCOOH基をもつ液晶性モノマーが好ましく用いられる。また、相分離を促進するために架橋性の多官能性のモノマーが好ましく用いられる。すなわち、液晶性高分子2aは、OH基

を有する架橋ユニットを含有するものであっても良い。以下に具体的構造例を挙げる。まず、好ましい一般的構造式として下記一般式 1' で表される構造が挙げられる。

【0028】

【化 7】

一般式 1'



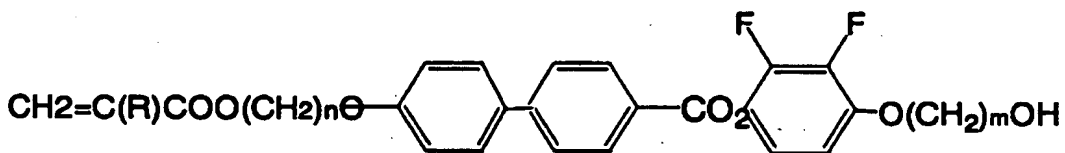
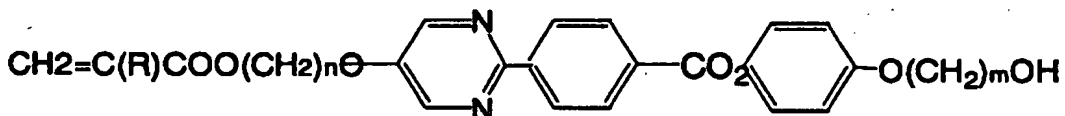
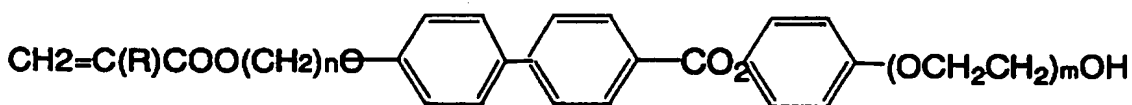
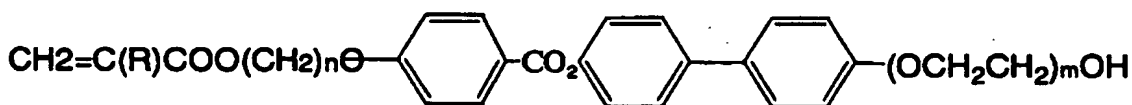
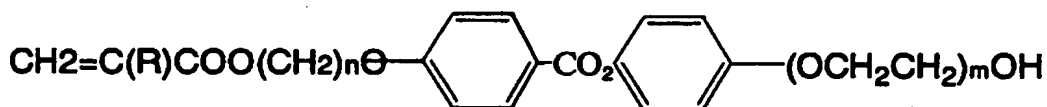
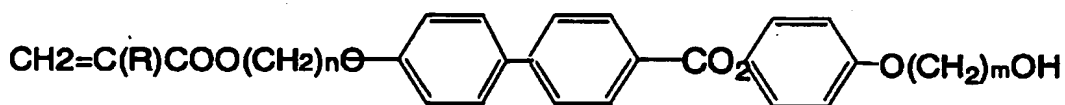
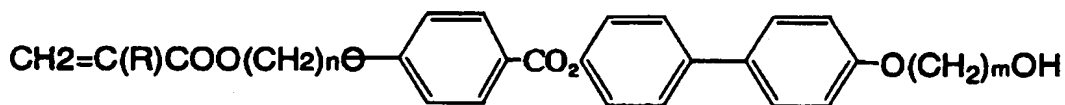
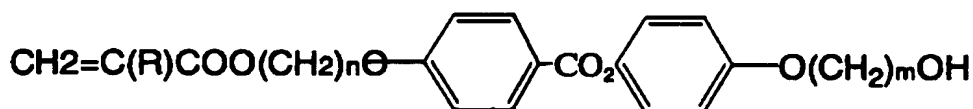
(Aはアクリル基またはメタクリル基を表し、Bは単結合またはアルキル基を表し、Dは単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ を表す。Eは置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、eが2以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、Gは単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、若しくは $-C\equiv C-$ であって、eが2以上の場合は互いに同一若しくは異なってもよく、Jは置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、jが2以上の場合は互いに同一もしくは異なってもよい。Kは単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、若しくは $-OCO-$ を表し、Lは末端または側鎖にOHまたは $COOH$ が置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。eは整数であって、0から5のいずれかであり、jは整数であって、0から5のいずれかであり、かつ $e+j$ は2以上である。)

【0029】

さらに具体的には、以下の構造が挙げられる。

【0030】

【化 8】



(Rは水素またはメチル基、nは1から20までの整数、mは1から20までの整数)

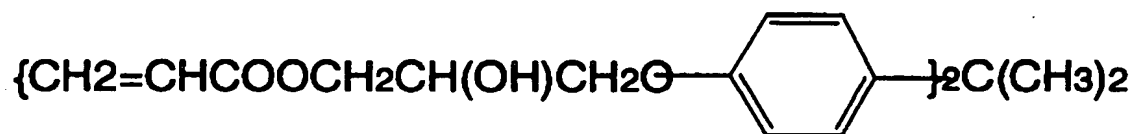
【0031】

また、架橋性モノマーの具体例としては、次の構造のものが挙げられる。

【0032】



【化9】



【0033】

ところで、本発明に係る液晶素子  $P_1$  をリバースモード（電圧印加時に散乱状態となるモード）としても良い。リバースモードの液晶素子は、前記一対の基板 1a, 1b に一軸配向処理を施しておいて注入した液晶をネマチック液晶状態とし、この状態で光重合することによって、液晶性高分子マトリクスと低分子液晶を一軸配向状態とすることで得られる。以下、この点につき詳述する。

【0034】

一軸配向制御膜（符号 5a, 5b 参照）の形成方法としてはたとえば基板上に溶液塗工または蒸着あるいはスパッタリング等により、一酸化珪素、二酸化珪素、酸化アルミニウム、ジルコニア、フッ化マグネシウム、酸化セリウム、フッ化セリウム、シリコン窒化物、シリコン炭化物、ホウ素窒化物などの無機物やポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルイミド、ポリパラキシレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリシロキサン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂などの有機物を用いて被膜形成したのち、表面をピロード、布あるいは紙等の繊維状のもので摺擦（ラビング）することにより得られる。また、SiO<sub>2</sub>等の酸化物あるいは窒化物などを基板の斜方から蒸着する、斜方蒸着法なども用いられ得る。

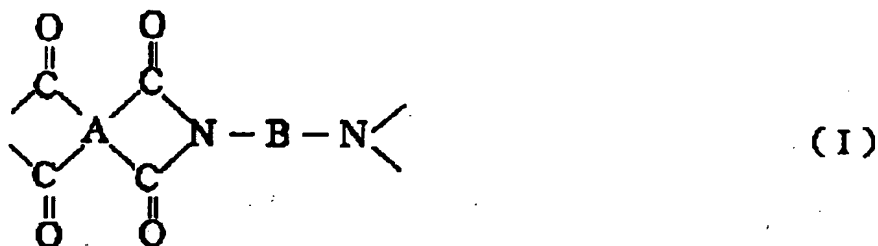
【0035】

特に、より良好な一軸配向性を得るためにポリイミドラビング膜を一軸配向層として用いることが好ましい。また、通常ポリイミドはポリアミック酸の形で塗膜し、焼成することで得られる。ポリアミック酸は溶剤に易溶解性であるため生産性に優れる。最近では溶剤に可溶なポリイミドも生産されており、そういった技術の進歩の上からもポリイミドは、より良好な一軸配向性を得られ、高い生産

性を有する点で好ましく用いられる。用いられ得るポリイミドの具体的繰り返し単位構造の例としては、以下のものが挙げられるが、もちろんこれらは本発明を限定するものではない。

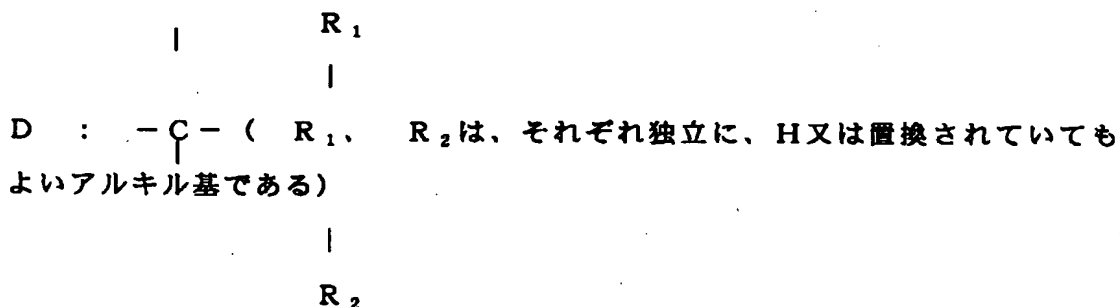
【0036】

【化10】



式中、

[ A ; 芳香環、芳香族多環、複素環、脂肪族環又は縮合多環構造の4価の基、  
B ; 脂環基を含む脂肪族基、  
または、 $-(Ph)_a-(O)_c-(CH_2)_x-(D)_e-(CH_2)_y-(O)_d-(Ph)_b$  (Phはフェニル基)



a = b : 0又は1

c = d : a = b = 0のとき0、 a = b = 1のとき0又は1

: 0又は1

x, y : それぞれ独立に1以上の整数

ただし、x + y + eは2以上10以下である。]

【0037】

なお、高分子分散型液晶2は、上述のように液晶性モノマーを用いて製造しても良いが、液晶性高分子を直接、別途低分子液晶と混合して所望の材料とすることもできる。

## 【0038】

次に、スペーサー4について説明する。上述した一対の基板1a, 1bの間隙にはスペーサー4を配置して、その間隙寸法を規定するようにすると良い。このスペーサー4としては、シリカビーズや樹脂ビーズ、さらには隔壁形状のものを挙げることができる。間隙寸法は、液晶材料によってその最適範囲及び上限値が異なるが、一般的には1.0～100 $\mu$ mの範囲にすると良い。

## 【0039】

ところで、上述した高分子分散型液晶2には、液晶性高分子2aや低分子液晶組成物2bだけでなく、必要に応じて、酸化防止剤やラジカル捕捉剤や光反応抑制剤や重合抑制剤や色素等を添加しても良い。特に液晶性高分子2aとしてCOOH基を有する繰り返し単位を用いた場合、COOH基のダイマー会合性を抑制する目的で極性添加物を微量加えておくことが、メモリ性を改善するためには好ましい。

## 【0040】

また、本発明においては、より好ましい配向状態を作り出す上で、以上のような作製工程を経た後、後処理として熱処理することも可能である。熱処理を加えることで、棒状液晶性高分子または（あるいは及び）棒状液晶組成物が自己組織化を図り、より好ましい配向状態を作り出す場合がある。

## 【0041】

一方、上述した基板1a, 1bにはガラス板やプラスチック板を用いれば良い。また、電極3a, 3bには、ITO（インジウム・ティン・オキサイド）等の透明電極や、金属等の反射電極を用いると良い。さらに、各電極3a, 3bを覆うように、電氣的ショートを防止するための絶縁層や、高分子分散型液晶2を配向させるための配向制御膜5a, 5bを設けても良い。また、配向制御膜5a, 5bには一軸配向処理を施すと良いが、上下の一軸配向処理は対称にしても、非対称にしても良い。さらに、各画素にカラーフィルターを設けて、カラー表示できるようにしても良い。

## 【0042】

またさらに、本発明に係る液晶素子は、図1に示すような透過型としても良く

、図2に示すような反射型としても良い。ここで、図2の符号6は、下側電極3bと下側基板1bとの間に配置された光吸収板を示すが、画像輝度を高めたい場合には光吸収板の替わりに反射板や散乱板（例えばIDRC '94 183頁に記載されている。）を用いても良い。また、これらの光吸収板等の配置個所は、図示の位置（すなわち、下側電極3bと下側基板1bとの間）だけに限られるものではなく、液晶素子 $P_2$ の裏側（後方）としても良い。

## 【0043】

さらに、一方の電極3a又は3bを画素毎に配置すると共に能動素子を接続することにより、液晶素子をアクティブマトリクス型としても良い。

## 【0044】

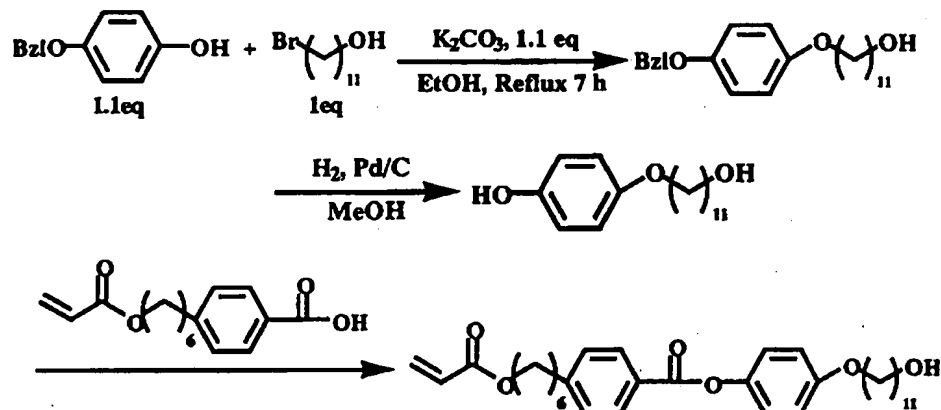
またさらに、本発明に係る液晶素子 $P_1$ 、 $P_2$ は、様々な用途に使用できる。例えば、フラットパネルディスプレイやペーパーディスプレイやプロジェクションディスプレイやプリンター等のライトバルブとして使用でき、種々の機器（モバイル、PDA、デスクトップPC、ラップトップPC、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ドキュメントビューワー、プリンター、複写機等々）の表示装置として使用できる。

本発明の化合物は例えば以下に示したような方法で合成することができる。以下に示した合成方法中に用いられる化合物は一例であり、もちろん本発明を限定するものではない。

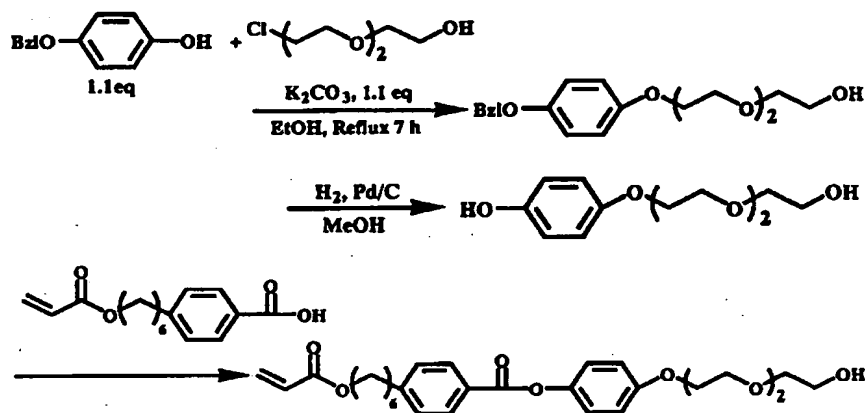
## 【0045】

【化 1 1】

1) 末端に OH 基を有し、別末端に重合性基を有する液晶性化合物の合成例



2) 末端にポリエチレンオキサイド鎖を有し、別末端に重合性基を有する液晶性化合物の合成例



【0046】

次に、本実施の形態の作用について説明する。

【0047】

いま、前記一対の電極 3 a, 3 b に電圧を印加すると、高分子分散型液晶 2 の配向状態（固定されている配向状態）に対して、低分子液晶組成物 2 b の配向状態が変化（スイッチング）され、透過光や反射光が変調される。このような光変調を画素毎に行うことにより、様々な画像を表示できる。なお、このように印加する電圧の大きさを制御することにより、アナログ階調表示が可能となる。

【0048】

次に、本実施の形態の効果について説明する。

【 0 0 4 9 】

本実施の形態によれば、電極 3 a, 3 b への電圧印加によって、光の散乱に寄与する屈折率のマッチング／ミスマッチングが制御され、その結果、画像の輝度やコントラストが大きく改善される。しかも、本実施の形態によれば、高分子分散型液晶 2 はメモリー性を有しているため、電圧印加を停止した状態でも画像表示は持続され、消費電力の低減を図ることができる。

【 0 0 5 0 】

ところで、液晶性高分子 2 a と低分子液晶組成物 2 b とが相分離した状態にならない場合、或いは相分離状態が不十分の場合（第 2 2 回液晶討論会講演；3 D 1 0）には、スイッチングに要する時間が非常に長いか、不明確であったり、初期状態へのリセットの仕方が熱処理であったりと実用上問題がなお大きい。本実施の形態によれば、液晶性高分子 2 a と低分子液晶組成物 2 b とが相分離した状態にあるため、そのような問題も無い。

【 0 0 5 1 】

なお、本実施の形態によれば、上述のように光の散乱状態を制御しているため、偏光板を用いなくても光のスイッチングが可能となり、偏光板が不要な分、コスト低減等を図ることができる。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

以下、実施例に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【 0 0 5 3 】

（実施例 1）

本実施例では、図 1 に示す透過型液晶パネル（液晶素子） $P_1$  を作製した。すなわち、1. 1 mm 厚の一对のガラス基板 1 a, 1 b を所定間隙を開けた状態に配置し、各ガラス基板 1 a, 1 b には、ITO 電極 3 a, 3 b や配向制御膜 5 a, 5 b をそれぞれ形成した。また、基板間隙は、平均粒径  $10 \mu m$  の樹脂ビーズ（スペーサー）4 を配置して規定した。

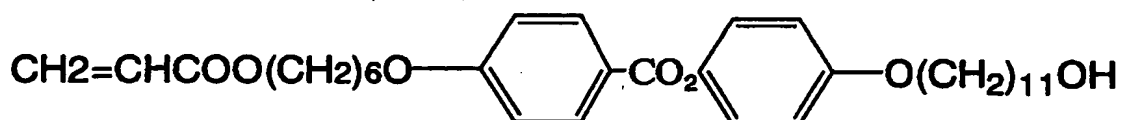
【 0 0 5 4 】

一方、高分子分散型液晶 2 は、互いに相分離するように配置されている液晶性高分子（マトリクス高分子）2 a 及び低分子液晶組成物 2 b によって構成したが、液晶性高分子 2 a は、下記の重合性液晶性化合物 A 1 と重合性液晶性化合物 A 2 とによって構成し、低分子液晶組成物 B にはチッソ社製二周波駆動ネマチック液晶 D F 0 1 X X を用いた。なお、重合性液晶性化合物 A 1、重合性液晶性化合物 A 2、及び低分子液晶組成物 B の混合比は 1 0 : 1 0 : 8 0 とした。

【0055】

【化 1 2】

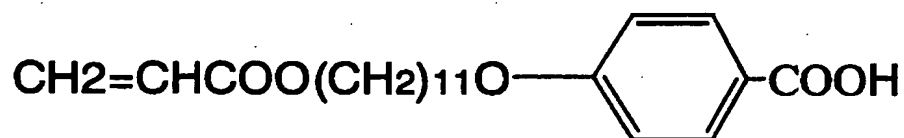
<使用した重合性液晶性化合物 A 1>



【0056】

【化 1 3】

<使用した重合性液晶性化合物 A 2>



【0057】

なお、上述した高分子分散型液晶 2 には、2, 6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノールを 200 ppm 添加し、チバガイギー社製光重合開始剤イルガキュア 184 を 2 wt % 添加した。

【0058】

次に、液晶パネル P<sub>1</sub> の製造方法について説明する。

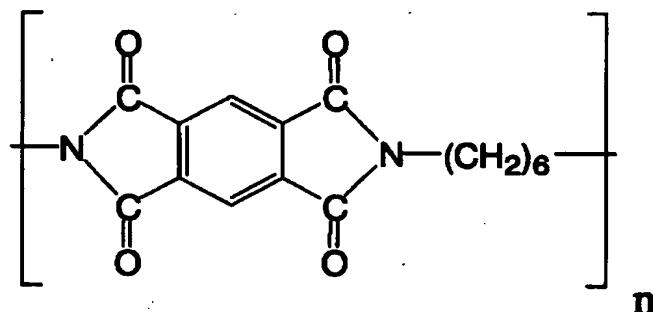
【0059】

まず、各ガラス基板 1 a, 1 b には ITO 電極 3 a, 3 b を形成し、その表面には、下記繰り返し単位を有するポリイミドの前駆体のポリアミック酸 2. 1 w

t % 溶液を 1 回目は 5 0 0 r p m で 5 秒間、2 回目は 1 5 0 0 r p m で 3 0 秒間の条件で回転塗布した。

【0 0 6 0】

【化 1 4】



【0 0 6 1】

その後、8 0 ° C の温度で 5 分間の前乾燥を行ない、2 2 0 ° C の温度で 1 時間の加熱焼成を施して配向制御膜 5 a, 5 b を作製した。そして、これらの配向制御膜 5 a, 5 b に対しては、一軸配向処理としてナイロン布によるラビング処理を施した。

【0 0 6 2】

次に、所定の I P A 溶液（樹脂ビーズ 4 を 0. 0 1 重量% で分散させた I P A 溶液）を、一方のガラス基板 1 b の表面（正確には配向制御膜 5 b の表面）に 1 5 0 0 r p m、1 0 s e c の条件でスピン塗布し、分散密度が 1 0 0 / m m <sup>2</sup> 程度となるように樹脂ビーズ 4 を散布した。そして、ガラス基板 1 b の周縁には、熱硬化型の液状接着剤を印刷法により塗工し、ラビング軸が一致するように 2 枚のガラス基板 1 a, 1 b を貼り合わせた。さらに、オーブンを用いて 1 5 0 ° C の温度に 9 0 分間加熱し、接着剤を硬化させた。

【0 0 6 3】

次に、上述した重合性液晶性化合物 A 1、重合性液晶性化合物 A 2、及び低分子液晶組成物 B を 1 0 : 1 0 : 8 0 の割合で混合して液晶性モノマーと棒状液晶と混合し、2, 6 - ジターシャルブチル - 4 - メチルフェノールを 2 0 0 p p m 添加し、さらにチバガイギー社製光重合開始剤イルガキュア 1 8 4 を 2 w t % 添加し、その混合物を等方相状態で溶解し均一に混合した。そして、この混合物を



、100℃の温度で常圧で基板間隙に注入した。この組成物は50℃でラビング方向に一軸配向していることが偏光顕微鏡下観察された。この状態で約12 mW/cm<sup>2</sup>、中心波長365 nmの紫外線で5分間露光して、液晶パネルP<sub>1</sub>を作製した。

## 【0064】

上述のように露光した状態では低分子棒状液晶が良く相分離し、メトラー社製ホットステージ中偏光顕微鏡下の観察によると、低分子棒状液晶DF01XXが等方相となる温度以上の120℃で重合した高分子液晶のテクスチャーが観測され、それは一軸配向していた。このことから、重合性液晶性化合物は重合し、高分子化合物となっていることが確認された。低分子液晶が良く一軸配向していることが偏光顕微鏡下観察された。

## 【0065】

このようにして作製した液晶パネルP<sub>1</sub>に30V、60Hzの電気信号を印加し、その様子を偏光顕微鏡にて確認したところ、液晶の応答が確認された。その後、電圧印加を休止すると、液晶応答はメモリーされたままであり、高分子分散型液晶2のメモリー性を実現できたことが分かった。

## 【0066】

上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、2/3であった。

## 【0067】

実施例のそれはまた、目視でも光散乱の変化を確認した。この液晶素子は光シャッターとして使用できることがわかった。

## 【0068】

(比較例)

上述した重合性液晶性化合物A1及びA2の替わりに下記の構造の重合性モノマーαを用い、重合性モノマーαと低分子液晶組成物Bとの混合比を20:80として液晶パネルを作製した。その他の構成や製造方法は実施例1と同様とした。

【0069】



【0070】

このようにして作製した液晶パネルに30V、60Hzの電気信号を印加し、その様子を偏光顕微鏡にて確認したところ、液晶の応答（散乱状態）が確認された。その後、電圧印加を休止すると、液晶は電圧印加前の状態（非散乱状態）に戻ってしまい、メモリー性を有していないことが分かった。

【0071】

実施例1と同様、電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率と電圧印加前の透過率との比は1.0であった。

【0072】

(実施例2)

本実施例では、実施例1と同様、重合性液晶性化合物A1、重合性液晶性化合物A2及び低分子液晶組成物Bを10:10:80の割合で混合し、該混合物にはトリエチルアミンを1.5wt%添加して高分子分散型液晶2を作製した。その他の構成や製造方法は実施例1と同様とした。

【0073】

そして、実施例1と同様に電圧印加をして偏光顕微鏡によって液晶応答の様子を確認したところ、メモリー性が確認された。

【0074】

また、上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、10/17であった。

【0075】

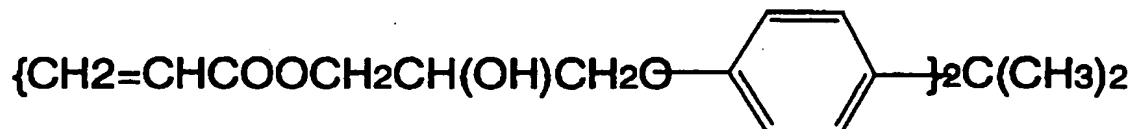
次にこのセルに30V、100kHz（これは二周波駆動液晶がホモジニアス方向にスイッチングする周波数）の電気信号を印加したところ、初期の状態に戻った。この液晶素子は光シャッターとして使用できることがわかった。

【0076】

## (実施例 3)

本実施例では、実施例 1 で使用した重合性液晶性化合物 A 1 や重合性液晶性化合物 A 2 や低分子液晶組成物 B の他に、下記の構造の架橋性モノマー A 3 を使用し、

## 【化 1 5】



それら A 1, A 2, A 3, B を、

A 1 : A 2 : A 3 : B = 7 : 7 : 6 : 2 0

の混合比で混ぜ合わせ、トリエチルアミンを 1. 0 w t % 添加して高分子分散型液晶 2 を作製した。その他の構成や製造方法は実施例 1 と同じにした。

## 【0 0 7 7】

そして、実施例 1 と同様に電圧印加をして偏光顕微鏡によって液晶応答の様子を確認したところ、メモリー性が確認された。

## 【0 0 7 8】

また、上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、1 0 / 1 8 であった。

## 【0 0 7 9】

この液晶パネルは光シャッターとして使用できることがわかった。

## 【0 0 8 0】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、電極への電圧印加によって、光の散乱に寄与する屈折率のマッチング／ミスマッチングが制御され、その結果、画像の輝度やコントラストが大きく改善される。しかも、本発明によれば、高分子分散型液晶はメモリー性を有しているため、電圧印加を停止した状態でも画像表示は持続され、消費電力の低減を図ることができる。

【 0 0 8 1 】

ところで、液晶性高分子と低分子液晶組成物とが相分離した状態にない場合、或いは相分離状態が不十分の場合には、スイッチングに要する時間が非常に長い、不明確であったり、初期状態へのリセットの仕方が熱処理であったりと実用上問題がなお大きい、本発明によれば、液晶性高分子と低分子液晶組成物とが相分離した状態にあるため、そのような問題も無い。

【 0 0 8 2 】

なお、本発明によれば、光の散乱状態を制御しているため、偏光板を用いなくとも光のスイッチングが可能となり、偏光板が不要な分、コスト低減等を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る液晶パネルの構造の一例を示す断面図。

【図 2】

本発明に係る液晶パネルの構造の他の例を示す断面図。

【図 3】

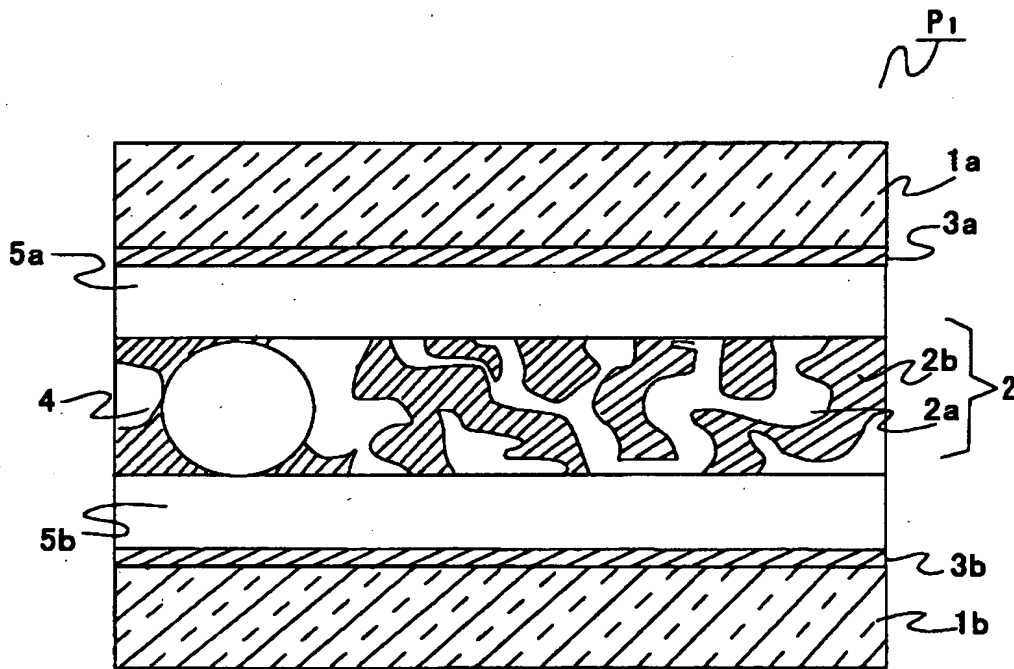
従来の液晶パネルの構造の一例を示す断面図。

【符号の説明】

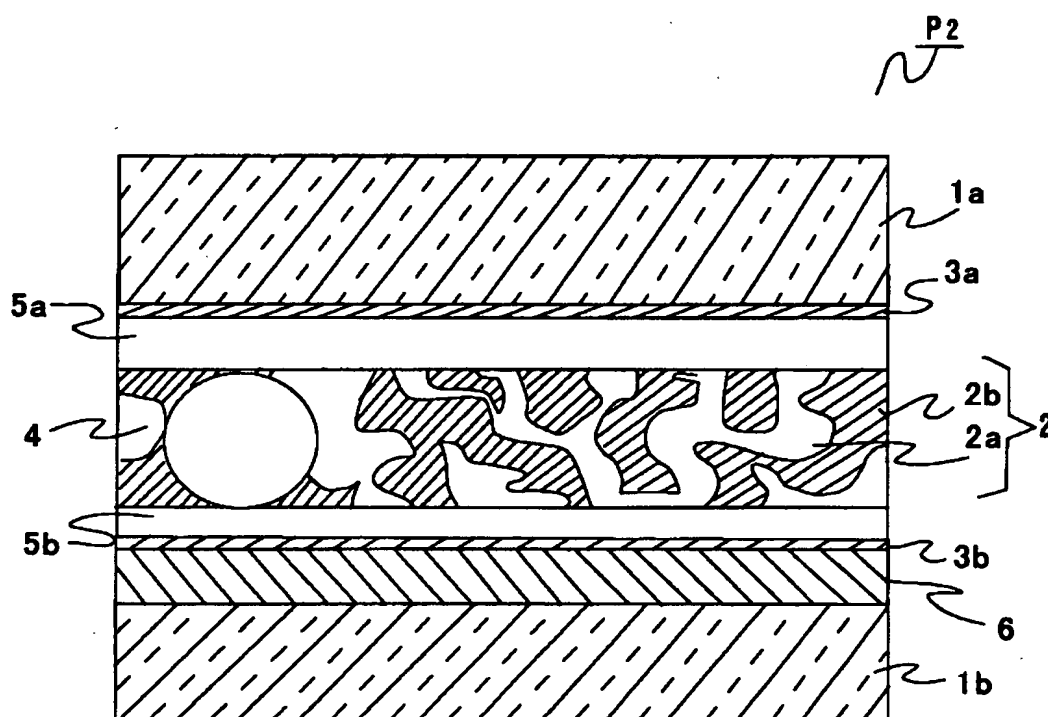
1 a, 1 b	ガラス基板（基板）
2	高分子分散型液晶
2 a	液晶性高分子
2 b	低分子液晶組成物
3 a, 3 b	I T O 電極（電極）
P <sub>1</sub>	液晶パネル（液晶素子）
P <sub>2</sub>	液晶パネル（液晶素子）

【書類名】 図面

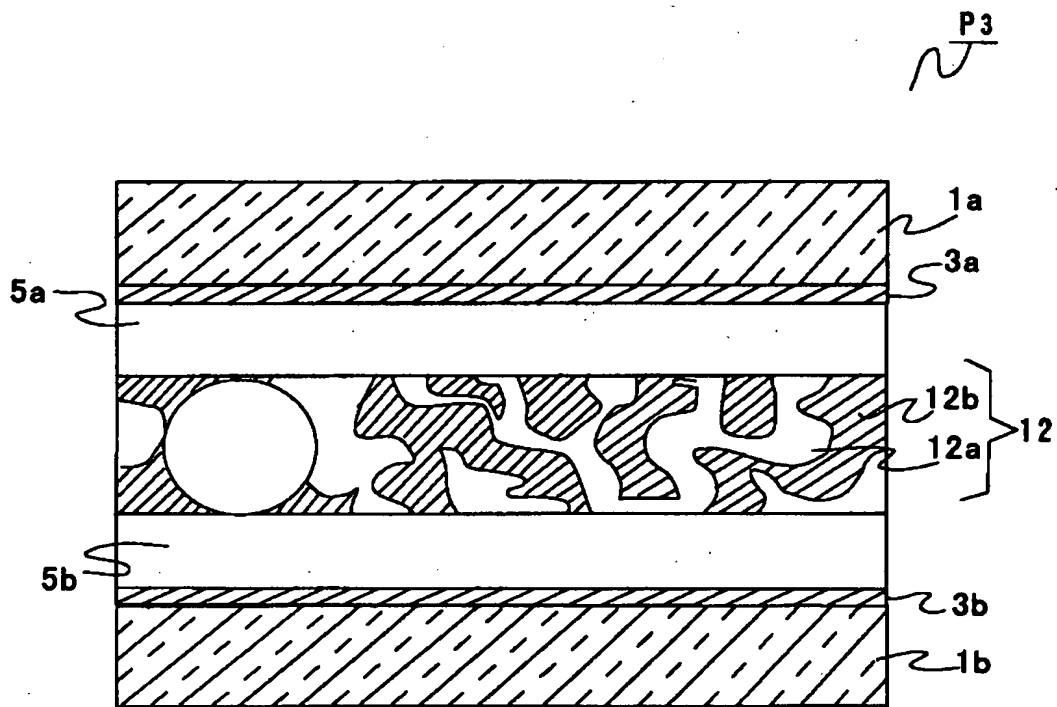
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 輝度やコントラストに優れ、かつ消費電力の低減を図る。

【解決手段】 一対のガラス基板 1 a, 1 b の間に配置した高分子分散型液晶 2 は、互いに相分離した状態の液晶性高分子 2 a 及び低分子液晶組成物 2 b によって作製している。低分子液晶組成物 2 b を分散させるための高分子材料が、液晶性のものであるため、輝度やコントラストが向上される。また、液晶性高分子 2 a として、繰り返し単位構造に OH 基または COOH 基を含有するものを用いることによりメモリー性を実現でき、消費電力の低減を図ることができる。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-102511
受付番号	50100478500
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 4月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100082337
【住所又は居所】	東京都大田区西蒲田7丁目41番5号 遠藤ビル アクト国際特許事務所

【氏名又は名称】	近島 一夫
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100083138
【住所又は居所】	東京都大田区西蒲田7丁目41番5号 遠藤ビル アクト国際特許事務所

【氏名又は名称】	相田 伸二
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100089510
【住所又は居所】	東京都大田区西蒲田7丁目41番5号 遠藤ビル 4階 アクト国際特許事務所

【氏名又は名称】	田北 嵩晴
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社